

## 公開特許公報

昭53—142396

⑤Int. Cl.<sup>2</sup> 識別記号 ⑥日本分類 庁内整理番号 ④公開 昭和53年(1978)12月12日  
 C 01 B 17/50 15 B 111 7451—41  
 B 01 D 53/34 1 1 0 13(9) G 113 6703—4 A 発明の数 3  
 B 01 J 23/28 13(7) A 11 7305—4 A 審査請求 未請求  
 B 01 J 23/30  
 B 01 J 23/88 (全 5 頁)

④硫化水素を二酸化硫黄に酸化する方法および  
 その触媒

①特 願 昭52—56462  
 ②出 願 昭52(1977)5月18日  
 ⑦発 明 者 松田臣平  
 日立市久慈町4026 株式会社日  
 立製作所日立研究所内  
 同 今橋甚一  
 日立市久慈町4026 株式会社日  
 立製作所日立研究所内  
 同 加藤明

日立市久慈町4026 株式会社日  
 立製作所日立研究所内  
 ⑦発 明 者 中島史登  
 日立市久慈町4026 株式会社日  
 立製作所日立研究所内  
 同 伊東明治  
 呉市宝町6番9号 パブコック  
 日立株式会社呉工場内  
 ⑦出 願 人 パブコック日立株式会社  
 東京都千代田区大手町二丁目6  
 番2号  
 ⑦代 理 人 弁理士 中村純之助

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

硫化水素を二酸化硫黄に酸化する方法および  
 その触媒

## 2. 特許請求の範囲

(1) 硫化水素を硫化水素と酸素とを含むガスとし  
 て、第1成分として酸化チタン、第2成分として  
 酸化モリブデン、第3成分として銅、バナジウム、  
 クロム、タングステン、鉄よりなる群中より選ば  
 れた少なくとも一種の金属の酸化物を含んでなる  
 触媒に接触せしめて酸化反応を行なわしめること  
 を特徴とする硫化水素を二酸化硫黄に酸化する方  
 法。

(2) 該触媒中の第1成分の酸化チタンに対する第  
 2成分の酸化モリブデンの金属原子の比が第1成  
 分1に対して0.01～0.5の範囲にあり、かつ第  
 3成分である銅、バナジウム、クロム、タングス  
 テン、鉄よりなる群中より選ばれた少なくとも一  
 種の金属酸化物の第1成分に対する金属原子の比20

が第1成分1に対して0.01～0.5の範囲にある  
 ことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の硫  
 化水素を二酸化硫黄に酸化する方法。

(3) 該硫化水素と酸素とを含むガスは、硫化水素  
 と硫化水素の1.5モル倍以上の酸素とを含むガス  
 である特許請求の範囲第1項または第2項に記載  
 の硫化水素を二酸化硫黄に酸化する方法。

(4) 該酸化反応は100℃～600℃、好ましく  
 は120℃～600℃、更に好ましくは200℃  
 ～600℃の温度範囲で行なうものである特許請  
 求の範囲第1項、第2項または第3項に記載の硫  
 化水素を二酸化硫黄に酸化する方法。

(5) 該酸化反応は硫化水素と酸素とを含むガスを  
 該触媒に200h<sup>-1</sup>～50,000h<sup>-1</sup>、好ましく  
 は200h<sup>-1</sup>～20,000h<sup>-1</sup>の空間速度範囲で15  
 接触を行なうものである特許請求の範囲第1項乃  
 至第4項のうちのいずれかに記載の硫化水素を二  
 酸化硫黄に酸化する方法。

(6) 硫化水素と酸素とを含むガスを接触せしめて  
 酸化反応を行なわしめる触媒が、活性第1成分と20

して酸化チタン、第2成分として酸化モリブデン、第3成分として銅、バナジウム、クロム、タングステン、鉄よりなる群中より選ばれた少なくとも1種の金属の酸化物を含んでなることを特徴とする硫化水素を二酸化硫黄に酸化する触媒。

(7) 該第1成分に対する第2成分の金属原子の比が第1成分1に対して0.01～0.5の範囲にありかつ該第1成分に対する第3成分の金属原子の比が第1成分1に対して0.01～0.5の範囲である特許請求の範囲第6項記載の硫化水素を二酸化硫黄に酸化する触媒。

(8) 硫化水素と酸素とを含むガスを接触せしめて酸化反応を行なわしめる触媒が、活性第1成分として酸化チタン、第2成分として酸化モリブデン、第3成分として酸化バナジウムを含み、第1成分に対する第2成分の金属原子の比が第1成分1に対して0.01～0.5の範囲にあり、かつ第1成分に対する第3成分の金属原子の比が第1成分1に対して0.01～0.5の範囲であることを特徴とする硫化水素を二酸化硫黄に酸化する触媒。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は硫化水素を含有するガスを酸素とともに触媒に接触させて二酸化硫黄に酸化する方法ならびにその触媒に関する。

従来、硫化水素を二酸化硫黄に酸化するための方法としては燃料を加えて高温で燃焼酸化する方法、触媒を用いて接触酸化する方法などが主に用いられてきた。これらのうち、高温で燃焼酸化する方法は装置は簡単であるが燃料を消費するため経済的に好ましくない。一方、接触酸化法の方は比較的低温で硫化水素を二酸化硫黄に変換できるもので、従来この触媒としては酸化鉄、ボーキサイト、アルミナ、白金系、ゼオライト系(例えば特開昭50-68955号公報に開示のもの)触媒が知られているが、これら従来の触媒は活性が充分でなく、200℃以下の温度では硫化水素を完全に二酸化硫黄にまで酸化することが困難であり、硫黄もかなり生成するものであり、この現象は、特にアルミナ触媒において著しいものである。さらに、アルミナ系およびアルミナ担体付の

触媒では長時間使用すると、生成ガス中の二酸化硫黄、および酸素とアルミナが反応し、硫酸アルミニウムを生成し、触媒活性が低下するという欠点がある。この現象は酸化鉄触媒においても見られ、触媒成分が硫酸塩に変質して触媒活性が劣化することが判明した。このように従来の触媒酸化法は、反応温度が高かったり、触媒活性の劣化による短寿命という欠点があった。

本発明の目的は、上記のような従来の方法における問題点を解決した硫化水素を二酸化硫黄に酸化する方法およびそれに用いる触媒を提供することにある。

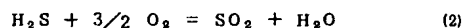
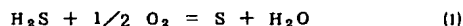
本発明の特徴とするところは、触媒に接触させて硫化水素を二酸化硫黄に酸化する方法において、該触媒は、活性第1成分として酸化チタン、第2成分として酸化モリブデン、第3成分として銅、バナジウム、クロム、タングステン、鉄よりなる群中より選ばれた少なくとも一種の金属の酸化物を含んでなるものにするにある。

本発明は、一般的に硫化水素を二酸化硫黄に変

える工程に適用できるもので、例えば、クラウス硫黄回収装置における硫化水素の酸化、クラウス硫黄回収装置からの排ガス中の硫化水素の酸化、クラウス硫黄回収装置のテイルガス処理装置からの排ガス中に含まれる微量硫化水素の酸化、あるいはパルプ工場排ガス、し尿処理排ガス、含硫黄有機物の燃焼排ガス中に含まれる硫化水素またはメルカプタン等を酸化して悪臭を除去するのに適用できる。

本発明における触媒を従来のこの種の各種の触媒と比較してその活性を試験したところ、本発明になる触媒は低温活性が優れていることが見い出された。また本触媒は酸化チタンという硫酸塩化しにくい物質を触媒主成分としているため、アルミナ担体付触媒と比較して格段に耐久性が優れていることがわかった。第3成分のなかには銅、鉄など硫酸塩化し易い物質もあるが、これらの物質が硫酸塩化しても触媒母体の酸化チタンの方は安定なため、細孔構造などの変化は少なく、活性に悪影響を及ぼさない。

本発明の触媒を用いて硫化水素を接触酸化するときには次の(1)、(2)式の反応が起こる。



本発明になる触媒では(2)式の反応の化学量論比以上の酸素、つまり硫化水素の1.5モル倍以上の酸素の存在下では(1)式よりも(2)式の反応が選択的に起る。

本発明になる触媒を用いて硫化水素を二酸化硫黄に変換する場合、反応温度は100～600℃<sup>10</sup>好ましくは120～600℃である。反応温度が120℃より低い場合には、触媒の活性が充分でなく、大量の触媒が必要となり経済的でなくなる。また反応温度が600℃を越える場合には触媒の活性成分であるモリブデンの蒸発、触媒の焼結に<sup>15</sup>より触媒の活性低下を招くので好ましくない。

またガスの空間速度(標準状態換算)は200～50,000 h<sup>-1</sup>、好ましくは200～20,000 h<sup>-1</sup>である。空間速度が200 h<sup>-1</sup>より小さいと、大量に触媒が必要となり経済性が劣り、また <sup>20</sup>

50,000 h<sup>-1</sup>より大きいと硫化水素の二酸化硫黄への転化率が充分でなくなるので望ましくない。

本発明の硫化水素を二酸化硫黄に酸化する触媒は、活性第1成分として酸化チタン、第2成分として酸化モリブデン、そして第3成分として銅、<sup>5</sup>バナジウム、クロム、タングステン、鉄の酸化物のうちから選ばれた少なくとも1種を含む。これら活性成分の割合は第1成分に対する第2成分の原子比が第1成分1に対して0.01～0.5であり、かつ第1成分に対する第3成分の原子比が第1成分1に対して0.01～0.5の範囲にある。第1成分の割合に対する第2成分と第3成分の和が第1成分1に対して0.02以下であると活性が充分でなく、また1以上になると耐久性が悪くなる欠点がある。 <sup>15</sup>

本発明になる触媒の調製には、通常の製造に利用される共沈法、沈着法、混練法などいずれも使用することができ、特に限定されない。また触媒の成型法としても打錠成型法、押し出し成型法、そして転動造粒法など目的に応じて任意の方法を<sup>20</sup>

採用することができる。

以下に実施例を示して本発明をより具体的に説明する。

#### 実施例 - 1

酸化チタンとして約55 wt%を含有するメタチタンスラリー500gとパラモリブデン酸アンモニウム33.8g、そしてメタバナジン酸アンモニウム22.4gをとり、ニーダーにて十分に混練する。得られたペースト状の混合物を120℃で1昼夜乾燥後、粉砕する。グラファイトを3wt%加え、<sup>10</sup>成型圧力50.0 kg/cm<sup>2</sup>で直径6mm、厚さ6mmの円柱状に打錠成型する。得られた成型物を500℃で4時間焼成する。かくして得られた触媒は酸化チタンと酸化モリブデンと酸化バナジウムの混合物であり、原子比でTi : Mo : V = 18 : 1 : 15の組成を有する本発明になるものであった。

上記の触媒の性能試験は次のように行った。反応管は内径17mmの石英製で、外部より電気炉により加熱される。反応管の中央部に10～20メッシュに破砕された触媒を8ml充填し、下記組成<sup>20</sup>

のガスを80 L/h (空間速度10,000 h<sup>-1</sup>)で流した。

#### ガス組成

H <sub>2</sub> S	0.5 %
O <sub>2</sub>	1.0 ± 0.1 %
N <sub>2</sub>	残

なお生成物の分析はガスクロマトグラフ法によった。

H<sub>2</sub>S転化率、SO<sub>2</sub>生成率はそれぞれ以下の式により求めた。 <sup>10</sup>

$$\text{H}_2\text{S 転化率} = \frac{\text{入口 H}_2\text{S 濃度} - \text{出口 H}_2\text{S 濃度}}{\text{入口 H}_2\text{S 濃度}} \times 100 (\%)$$

$$\text{SO}_2 \text{ 生成率} = \frac{\text{出口 SO}_2 \text{ 濃度}}{\text{入口 H}_2\text{S 濃度}} \times 100 (\%)$$

得られた結果を表1に示す。 <sup>15</sup>

表 1

実施例、比較例		実施例 - 1		比較例 - 1	
反応温度 (°C)		H <sub>2</sub> S転化率 (%)	SO <sub>2</sub> 生成率 (%)	H <sub>2</sub> S転化率 (%)	SO <sub>2</sub> 生成率 (%)
120		98	95	—	—
200		>99	>99	33	25
300		>99	>99	69	64
400		>99	>99	95	95
500		>99	>99	>99	>99

## 比較例 - 1

本発明の実施例の効果従来のもものと比較して、確認するため、従来の触媒を用いて同様の試験を行った。

従来の触媒として  $Al_2O_3 - MoO_3 - V_2O_5$  触媒を、下記のように調製した。

水酸化アルミニウム 200 g とパラモリブデン、酸アンモニウム 25 g、そしてメタバナジン酸ア、ンモニウム 16.7 g をとり、蒸留水 100 ml を加えてよく混練する。以下実施例 - 1 に示したのと、同様の方法で  $Al_2O_3 - MoO_3 - V_2O_5$  触媒を調製し

た。

上記で得られた触媒の性能を実施例 - 1 に示したのと同様の試験条件で測定して、表 1 に示す結果を得た。

表 1 により、本発明によるものは従来のものより低温における触媒の活性を示す H<sub>2</sub>S 転化率、SO<sub>2</sub> 生成率が格段に優れていることが判る。

## 実施例 - 2 ~ 5

実施例 - 1 における触媒の第 3 成分用のバナジン酸アンモニウムの代りに、実施例 - 2、3、4、5 においてはそれぞれ水酸化銅、水酸化クロム、タングステン酸アンモニウム、含水酸化鉄を用いて、触媒の第 3 成分の酸化バナジウムをそれぞれ酸化銅、酸化クロム、酸化タングステン、酸化鉄とした以外は実施例 - 1 と全く同様の方法でそれぞれの触媒を調製した。これらの触媒における第 1 成分、第 2 成分、第 3 成分の原子比はいずれも 1:8:1 であった。これらの触媒につき実施例 - 1 と全く同様の方法で測定を行い表 2 および表 3 に示す結果が得られた。

表 2

実施例 - 1		実施例 - 2		実施例 - 3	
触 媒		Ti - Mo - Cu		Ti - Mo - Cr	
反 応 温 度 (°C)		H <sub>2</sub> S 転化率 (%)	SO <sub>2</sub> 生成率 (%)	H <sub>2</sub> S 転化率 (%)	SO <sub>2</sub> 生成率 (%)
120		98	95	97	87
200		>99	>99	>99	>99
300		>99	>99	>99	>99
400		>99	>99	>99	>99
500		>99	>99	>99	>99

表 3

実施例 - 1		実施例 - 4		実施例 - 5	
触 媒		Ti - Mo - W		Ti - Mo - Fe	
反 応 温 度 (°C)		H <sub>2</sub> S 転化率 (%)	SO <sub>2</sub> 生成率 (%)	H <sub>2</sub> S 転化率 (%)	SO <sub>2</sub> 生成率 (%)
120		98	86	99	89
200		>99	>99	>99	>99
300		>99	>99	>99	>99
400		>99	>99	>99	>99
500		>99	>99	>99	>99

表 2、表 3 および表 1 により、本発明の触媒における第 3 成分はいずれも効果のあることが確認された。

## 実施例 - 6

酸化チタンに対する酸化モリブデンと酸化バナジウムの割合を変化させた以外は、実施例 - 1 と同様の調製法で Ti:Mo:V = 98:2:1, 70:15:15, 50:25:25 の割合で含有する触媒を製造した。これら触媒の性能を実施例 - 1 に示したのと同様の試験条件で測定し、表 4 に示す結果を得た。

表 4

実施例 - 1		実 施 例 - 6					
Ti:Mo:V (原子比)		98:1:1		70:15:15		50:25:25	
反 応 温 度 (°C)	H <sub>2</sub> S 転化率 (%)	SO <sub>2</sub> 生成率 (%)	H <sub>2</sub> S 転化率 (%)	SO <sub>2</sub> 生成率 (%)	H <sub>2</sub> S 転化率 (%)	SO <sub>2</sub> 生成率 (%)	
120	94	92	>99	95	97	91	
200	>99	98	>99	>99	>99	99	
300	>99	>99	>99	>99	>99	>99	

表 4 により、本発明触媒における第 1 成分に対

表 5

実施例 - 6		実 施 例 - 7			
触 媒		実施例 - 1 触媒		比較例 - 1 触媒	
反応温度(°C)		150		300	
空間速度(h <sup>-1</sup> )		5000		5000	
時 間 (h)	H <sub>2</sub> S 転化率 (%)	SO <sub>2</sub> 生成率 (%)	H <sub>2</sub> S 転化率 (%)	SO <sub>2</sub> 生成率 (%)	
10	>99	>99	98	98	
100	>99	>99	96	96	
200	>99	>99	93	92	
300	>99	>99	87	85	10

する第2成分の金属の原子比が第1成分1に対して0.01~0.5であり、かつ第1成分に対する第3成分の原子比が第1成分1に対して0.01~0.5の範囲のものが好ましいことがわかる。

#### 実施例 - 7

本実施例は触媒の長時間寿命試験に関するものである。

実施例 - 1 および比較例 - 1 に示した触媒を用い、反応温度をそれぞれ150°C、および300°C、空間速度を5000 h<sup>-1</sup> で下記組成のガスを<sup>10</sup>用いて300 hの連続試験を行った。その結果を表5に示す。

#### ガス組成

H <sub>2</sub> S	0.1 %	
O <sub>2</sub>	3.0 %	15
N <sub>2</sub>	残	

表5により、本発明触媒は寿命においても優れていることがわかる。

以上の説明および実施例に明らかな如く、本発明方法および触媒は従来の硫化水素を二酸化硫黄に酸化する方法およびそれに用いる触媒に比し著しく優れたものである。

代理人 中村純之助